

「光共振器用球状微粒子」

東京工業大学

柴田修一・山根正之

”Spherical Particles for Optical Cavity”

Shuichi Shibata and Masayuki Yamane

Tokyo Institute of Technology

Abstract

Interaction of laser light and a spherical particle causes optical resonances in its inside since a spherical wall acts as a cavity. Investigations for sphericalcavity particles are reviewed, mainly on the basis of a single particle for laser emission. Brief history of spheres made from various materials; inorganic solid, laser-dye solution, plastics and organic-inorganic materials, are described. The recent works of the authors about sol-gel fabrication way of dye-doped organic-inorganic spherical particles of micrometer size are also shown with its lasing demonstration.

1. はじめに

近年、ミクロンサイズの球状微粒子に色素分子（又は希土類金属イオンなどの活性元素）を添加し、球状共振器として応用しようとする試みが開始された。これらは微小球の屈折率 n_1 と周囲を取り巻く媒質の屈折率 n_2 が $n_1 > n_2$ の関係にある時、界面で光の全反射が生じることを利用して、球内部において光と添加活性物質との相互作用を強めようとするものである⁽¹⁾。相互作用が強まることにより、従来実現できなかった強い光電場内での物理現象が可能になるものと期待されている。例えば、レーザ活性な物質が添加されている場合は発振しきい値の低下⁽²⁾、非線形材料では感受率の実質的増大、

PHBでは室温動作⁽³⁾ などである。本文では特にレーザ発振を中心として簡単にこの分野の紹介を行う。参考文献を丁寧に記載したので、詳しく知りたい方はそれらを参照していただきたい。

2. 球状微粒子でのレーザ発振

球状サンプルを対象とするレーザ発振の試みは、1961年という大変早い時期にGarrettらにより行われた⁽⁴⁾。Maimanのルビーレーザの発振⁽⁵⁾が1960年であることを考えると、現在最も広く用いられているファブリーペロー共振器タイプのレーザとほぼ同時に出発したことになる。数mmの固体球（ Sm^{2+} をドーピングした CaF_2 ）を液体窒素に浸け、キセノンフラッシュランプで励起し、レーザ発振を確認している。通常のレ

ーザは、よく知られているように、その後急激な発展を遂げたが、球状レーザは発振の方向制御が難しいなど実用化に立ちふさがる壁が厚いこともあり、光散乱(Mie散乱)に関する理論的研究が長く続けられていた。レーザ発振に関して興味深い実験報告が次にあらわれるのは、1980年に入ってからである。色素を含有した約10 μm のポリスチレン球にArレーザを照射し、球構造(粒径、球と周囲媒質との比屈折率)や蛍光波長により決まる共振ピークが理論値によく一致して観測されたことが報告されている⁽⁶⁾。その翌年まずレーザ色素(ローダミン6G)を含有する液滴(粒径60 μm)においてレーザ発振が報告された⁽⁷⁾。また最近では、色素添加プラスチック球(粒径数十 μm)において発振が報告されている⁽⁸⁾、⁽⁹⁾、⁽¹⁰⁾。プラスチック球は高分子ラテックスの名称でも呼ばれており、製造方法や特性の解明が進んでいる⁽¹¹⁾。色素添加は、色素を溶かした溶媒にプラスチック球を浸けるというまことに簡単な方法によって行われている。このようにいろいろな材料系でレーザ発振が可能となったのは、近年、励起用レーザ(パルスレーザ)や検出器が発展、普及していることに対応しているものと思われる。

3. 色素含有、有機・無機複合材料からなる球でのレーザ発振

色素を添加した球で、共振効果により発振を示すためには、次の基本条件(1)色素分子が高濃度に添加され、しかもモノマーであること、(2)レーザ照射時の光安定性、(3)粒径、真球度、屈折率などの精密制御が可能であることなどを満たすことが要求される。レーザ色素は波長可変であること、短パルスを発振できることなどレーザ媒質としての利点が多いが、光劣化することから通常は溶媒に溶かして循環させながら用いられる。ここ数年、光安定性が向上しより簡便に使用できることから、色素をマトリックスに固定化して用いることが検討されてきた⁽¹²⁾。マトリックスとしては、プラスチック<無機材料<有機・無機複合材料の順にレーザ色素の光安定性が増すことが知られている。著者らも、レーザ色素をバルクマトリックスに固定化することを試み、特にフェニル基を導入した有機・無機複合材料において光安定性が優れていることを報告した⁽¹³⁾。

著者らがここ数年行ってきた、色素を添加した有機・無機複合材料からなる微小球の合成に関して紹介する。作製手順は次の通りである。微小球の出発原料はフェニルトリエトキシラン(PTES)とし、これに色素(ローダミン6G)を混合し、塩酸で加水分解させる。その後、この

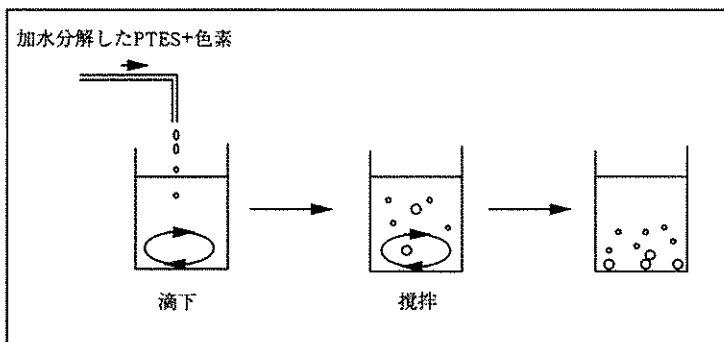


Fig. 1 Schematic illustration for the preparation of spherical particles.

(図1 球状微粒子合成の模式図)

液をアンモニア水溶液に滴下して微小球を合成し（図1に合成の模式図を示す）、透析により余分な反応液やアンモニアを除去する。図2にはこのようにして作製した微小球のSEM写真を示す。図中のバーは10 μ mを示しており、異なる径の球（約1~10 μ m）が多数見受けられる。本作製方法は、基本的にはエマルジョン法であると理解される。微小球の粒径は、アンモニア水溶液の攪拌速度に依存しており、攪拌速度を高速度~低速度へ変化させることにより、ミクロン~ミリメートルサイズまで制御可能である。

添加色素濃度は微粒子1g当たり約10⁻⁴~10⁻⁵ molであり、プラスチック球との比較から、レーザー発振には十分な濃度であることがわかる^{(8), (9)}。色素の添加に関しては、色素とマトリックスの疎水性・親水性のマッチングが重要であった。ローダミン6Gは、比較的疎水性であるため、親水性の強いSiO₂微粒子には全投入量の1%以下しか添加されない⁽¹⁴⁾。一方、フェニル基を導入した有機・無機複合材料からなる微粒子では、十分な濃度の添加が可能であった。マッチング液に微粒子を浸けて光散乱を除き、吸光度と蛍光を測定した結果を図3に示す。波長538nmのピークはモノマーに、また506nmに見られる短波長側の肩はダイマーに帰属され

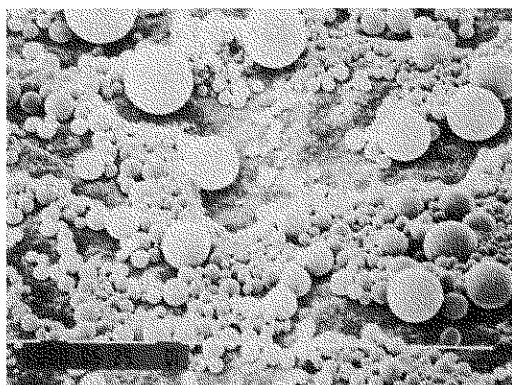


Fig. 2 SEM photograph of organic-inorganic spherical particles.

（図2 有機・無機複合材料からなる球状微粒子のSEM写真）

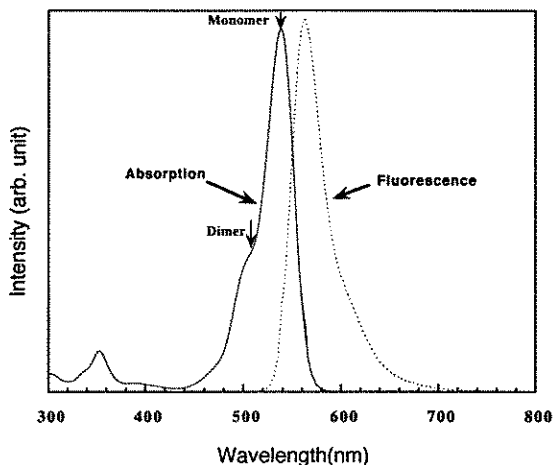


Fig. 3 Absorption and fluorescence of Rhodamine 6G-doped spherical particles. (図3 ローダミン6Gレーザー色素含有球状微粒子の吸光、蛍光スペクトル)

る。モノマーとダイマーの濃度割合は、ほぼエタノール溶媒中と同等である。

図4に、QスイッチNd:YAGレーザー（波長532nm）で励起した粒径約6 μ mの1個の微小球からの発振スペクトルを示す⁽¹⁵⁾。ポンプ光強度、1.5と5.9 mJcm⁻² pulse⁻¹の場合が示してある。非常に強い発振ピークが波長598nmに、また弱いピークが609nmに見られる。これらのピークは共振モードに対応している。609nmと対称な位置にあるべきピーク(587nm)は、光吸収の裾の影響で出現していないものと考えられる。Q値（共振器への光閉じ込めの程度を示す）は、実験的には図4から、 $Q = \lambda / \Delta \lambda$ （波長/半値全幅）で求められるが、実験上の波長精度の問題から、10³以上であることが示唆される。

4. 今後の展開

微小球による光共振器は今後どの様な方向に進んでいくだろうか。微小光共振器自体は必ずしも球状にこだわる必要はなく、実用面では、半

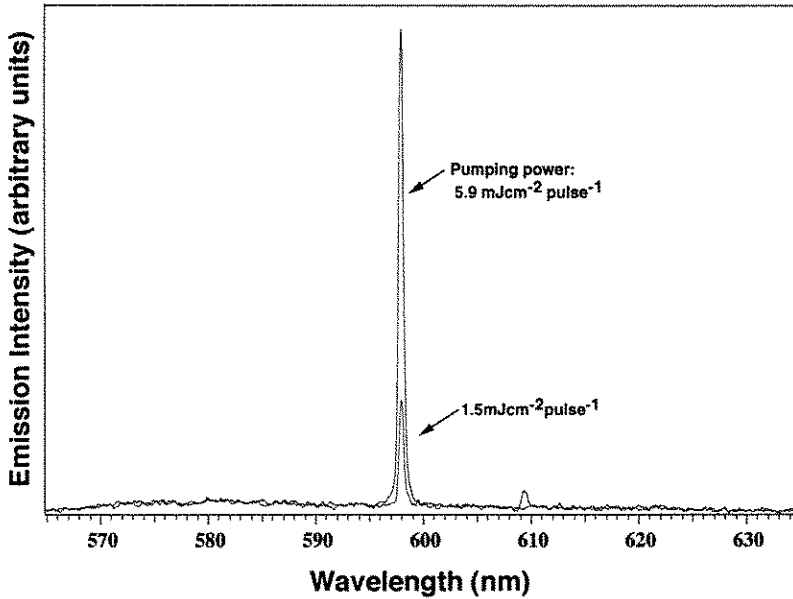


Fig. 4 Emission spectra from a dye-doped spherical particle of about $6\ \mu\text{m}$ diameter. (Excitation wavelength is 532 nm).

(図4 単独の球状微粒子 (粒径約 $6\ \mu\text{m}$) からの発振スペクトル (励起波長: 532 nm))

導体ディスクレーザの方向が近いかもしれない⁽¹⁸⁾。しかし、室温で合成でき色素のように熱に弱いものも利用できることを考えると、ゾルゲル法で作製される微小球は、球状レーザの基礎検討と同時に、センサーや医療方面など、思わぬ応用分野を開くかもしれない。また、非線形材料を球に閉じ込めると光双安定性を示すことも十分考えられるため、レーザならぬ微小光スイッチも手の届く範囲にある。多方面への発展を期待している。

参考文献

- (1) P. W. Barber and R. K. Chang: "Optical Effects Associated with Small Particles", World Scientific, Singapore, 1988.
- (2) 横山弘之: 「微小共振器レーザー: 現状と展望」応用物理 vol 61, No 9, 1992.
- (3) S. Arnold, C.T. Liu, W. B. Whitten and J. M. Ramsey: "Room-Temperature Microparticle-Based Persistent Spectral Hole Burning Memory", Opt. Lett., 16 (1991)420.
- (4) C. G. B. Garrett, W. Kaiser and W. L. Bond: "Stimulated Emission into Optical Whispering Modes of Sphere", Phys. Rev. 124 (1961) 1807.
- (5) T. H. Maiman: "Stimulated Optical Radiation in Ruby", Nature, 187 (1960) 493.
- (6) R. E. Benner, P. W. Barber, J. F. Owen and R. K. Chang: "Observation of Structure Resonance in the Fluorescence Spectra from Microspheres", Phys. Rev. Lett., 44 (1980) 475.
- (7) H. M. Tzeng, K. F. Wall, M. B. Long and R. K. Chang: "Laser Emission from

- Individual Droplets at Wavelengths Corresponding to Morphology-Dependent Resonances", *Opt. Lett.*, 9 (1984) 499.
- (8) M. Kuwata-Gonokami, K. Takeda, H. Yasuda and K. Ema: "Laser Emission from Dye-Doped Polystyrene Microsphere", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31 (1992) L99.
- (9) H. Misawa, R. Fujisawa, K. Sasaki, N. Kitamura and H. Masuhara: "Simultaneous Manipulation and Lasing of a Polymer Microparticle using a CW 1064 nm Laser Beam", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) L788.
「マイクロ化学」第4章、増原極微変換プロジェクト編、化学同人、1993年。
- (10) H. Taniguchi, T. Fujiwara, H. Yamada, S. Tanosaki and M. Baba: "Whispering-Gallery-Mode Dye Lasers in Blue, Green, and Orange Regions using Dye-Doped, Solid Small Spheres", *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 2155.
- (11) 室井宗一: 「高分子ラテックスの化学」高分子刊行会、1970年。
- (12) J. I. Zink and B. S. Dunn: 「ゾルーゲル法によるフォトニック材料」
日本セラミックス協会学術論文誌、99 (1991) 878.
- (13) K. Yagi, S. Shibata, T. Yano, A. Yasumori, M. Yamane and B. Dunn: "Photostability of the Laser Dye DCM in Various Inorganic-Organic Host Matrices", *J. Sol-Gel Sci. & Tech.* 4 (1995) 67.
- (14) S. Shibata, T. Taniguchi, T. Yano, A. Yasumori and M. Yamane: "Spherical Dye-Doped Silica Particles", *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, 2 (1994) 755.
- (15) S. Shibata, M. Yamane, K. Kamada, K. Ohta, K. Sasaki and H. Masuhara: "Laser Emission from Dye-Doped Organic-Inorganic Particles of Microcavity Structure", 8th Int. Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, Faro, Portugal, Sept. 18-22, 1995.
- (16) S. L. McCall, A. F. J. Levi, R. E. Slusher, S. J. Pearton and R. A. Logan: "Whispering-Gallery Mode Microdisk Lasers", *Appl. Phys. Lett.*, 60 (1992) 289.